

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.101.10 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 27.04.2017 г. № 7

О присуждении Ланиной Елене Владимировне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Электрохимические характеристики материалов LiCoO_2 , $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$, $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ положительного электрода» по специальности 02.00.05 – электрохимия принята к защите 22.02.2017 г., протокол № 2, диссертационным советом Д 212.101.10 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства образования и науки РФ, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, приказ о создании диссертационного совета № 352/нк от 19.06.2014 г.

Соискатель Ланина Елена Владимировна, 1987 года рождения, в 2009 году окончила государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет» по специальности «Химия»; в 2015 году окончила заочную аспирантуру на кафедре физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет»; на момент защиты работает инженером-технологом в ПАО «Сатурн».

Диссертация выполнена на кафедре физической химии факультета химии и высоких технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства образования и науки РФ и в Публичном акционерном обществе «Сатурн».

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Шельдешов Николай Викторович, профессор кафедры физической химии факультета химии и высоких технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства образования и науки РФ.

Официальные оппоненты:

Скундин Александр Мордухаевич доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории процессов в химических источниках тока ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН, г. Москва,

Иванищев Александр Викторович кандидат химических наук, старший научный сотрудник, автономная некоммерческая образовательная организация высшего профессионального образования «Сколковский институт науки и технологий», Центр Сколтеха по электрохимическому хранению энергии, г. Москва

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН г. Черноголовка, в своем положительном заключении, подписанном доктором химическим наук, заведующим лабораторией ионики твердого тела Ю.А. Добровольским и доктором химическим наук, ведущим научным сотрудником лаборатории ионики твердого тела О.В. Бушковой, указала, что по актуальности, научной новизне, практической значимости диссертационная работа соответствует критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации, а ее автор Ланина Елена Владимировна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, все по теме диссертации. Из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах и 10 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. **Lanina, E.V.** Electrochemical performances of composite cathode materials $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ / E.V. Lanina, V.D. Zhuravlev, L.V. Ermakova, A.N. Petrov, A.V. Pachuev, N.V. Sheldeshov // *Electrochimica Acta*. – 2016 – V. 212C – P. 810-821.
2. **Ланина, Е.В.** Изучение влияния структурных параметров катодных материалов типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ на электрохимические характеристики положительного электрода ЛИА / Е.В. Ланина, А.В. Пачуев, А.Н. Петров, Н.В. Шельдешов // *Электрохимическая энергетика*. – 2015 – Т. 15, № 1. – С. 29-38.
3. Галкин, В.В. Зависимость электрохимических характеристик литий-ионного аккумулятора в исходном состоянии и после деградации от структурных параметров положительного электрода / В.В. Галкин, **Е.В. Ланина**, Н.В. Шельдешов // *Электрохимическая энергетика*. – 2013 – Т. 13, № 2. – С. 103-112.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов. Все отзывы положительные, в них отмечена актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы, однако имеются некоторые замечания.

В отзыве кандидата химических наук, заведующего лаборатории литий-ионных технологий ФГБУН Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе РАН **В.В. Жданова** имеются 2 замечания: 1) При обсуждении результатов определения соотношения фаз в материале $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ с использованием рентгеноструктурного анализа, сообщается (стр. 8) о том, что преобладает фаза со структурой типа NaFeO_2 и её доля превышает теоретическую (расчётную) в 1,9 раза. <...> Учитывались ли при определении доли фаз с помощью метода рентгеноструктурного анализа результаты исследования смесей порошков Li_2MnO_3 и $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$, с разными долями компонентов, принимались ли во внимание интенсивности рефлексов от фаз чистых Li_2MnO_3 и $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$? 2) В автореферате присутствуют опечатки. Например, на графике, представленном на рисунке 10 литированному оксиду кобальта по оси абсцисс (соотношение мольных долей кобальта и лития)

соответствует значению 1,3. Хотя, из формулы LiCoO_2 следует, что данное соотношение равно 1.

В отзыве доктора химических наук, профессора кафедры неорганической химии РГПУ им. А.И. Герцена **А.М. Тимонова** имеются замечания: 1) В автореферате отсутствует обоснование выбора конкретных катодных материалов, исследованных в диссертационной работе; 2) Все значения исследуемых параметров в автореферате приведены без указания погрешности и воспроизводимости; 3) В автореферате присутствует ряд неудачных выражений, например: стр. 3, последнее предложение первого абзаца, стр. 3 последнее предложение второго абзаца, стр. 6, первый абзац, стр. 10, второе предложение первого абзаца. Возможно также, что в название диссертации нужно было включить указание на то, к каким источникам тока относятся исследуемые электроды.

В отзыве кандидата технических наук, доцента, заведующего кафедрой Технологии электрохимических производств «Санкт – Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (СПбГТИ(ТУ)) **Д.В. Агафонова** содержатся замечания: 1) Автор использует термин «высоковольтные материалы» применительно к катодным материалам литий-ионных аккумуляторов, поскольку производство ХИТ в нашей стране традиционно относилось к электротехнической промышленности, где высоковольтное напряжение начинается с 1кВ, а низковольтные сети работают в пределах 12В – 380В, применяемый автором термин выглядит странно в общетехническом контексте; 2) На стр. 9 автор пишет «Материал $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ имеет высокие начальные значения удельной емкости, довольно хорошую емкость на всех циклах при заряде до напряжений 4,4 В, 4,6 В, 4,8 В». Эти значения находятся за пределами окна термодинамической устойчивости использованного электролита и, возможно, именно этим объясняются многочисленные экстремумы в области указанных потенциалов, наблюдаемые на многих представленных зависимостях.

В отзыве кандидата технических наук, директора – главного конструктора АО ИФ «Орион – ХИТ » **Д.Б. Федотова** содержится 4 замечания: 1) Учитывая конструкцию ячейки для исследований следует

предположить, что литиевый электрод сравнения находился в достаточной близости от исследуемого электрода и в электролите, <...>. Таким образом, приведённые потенциалы на рисунках могут не совсем достоверно отражать истинные потенциалы происходящих процессов. 2) В главе третьей автор диссертации определяет величину удельной ёмкости исследуемых материалов положительного электрода и приходит к заключению, что «увеличение ёмкости материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ во время циклирования может быть связано с изменениями в фазовом составе материала». Однако, автором далее по тексту пишется, что предположение о данной зависимости ёмкости от фазового состава «...согласуется с сопротивлением, рассчитанным с использованием эквивалентной схемы электрохимического импеданса, измеренного во время циклирования». При этом, к сожалению не приводится в тексте автореферата обоснование результатами каких исследований подтверждена зависимость между фазовым составом материала и сопротивлением ЛИА, измеренным в процессе циклирования. 3) В таблице 5 автореферата приведены данные рентгенофазового анализа образцов «кобальта лития». Наверняка, допущена опечатка и имеется ввиду кобальтат лития. <...> Вместе с тем, в таблице приводится сравнение ресурсных образцов на разных количествах циклов (940 и 910 сравнивается с 214 циклами исследуемых материалов), что не совсем корректно при формулировании выводов. 4) В выводе 2 автором приводится утверждение, что «высокие значения сопротивления приводят к ухудшению удельных характеристики при высоких плотностях тока». <...> хотелось бы отметить, что по тексту автореферата не приводятся автором сравнительные испытания электрохимических ячеек (аккумуляторов) при различных плотностях тока, измеряемых в единицах СИ (A/m^2), позволяющих сравнивать различные химические источники тока.

В отзыве кандидата технических наук, начальника сектора проектирования СЭП КААО «РКЦ «Прогресс» **В.Н. Фомакина** замечаний нет.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается международным и всероссийским признанием их вклада в развитие электрохимии и физической химии, что подтверждается большим

числом публикаций в ведущих научных изданиях и высоким индексом цитирования их работ.

Диссертационный совет отмечает, что на основании проведенных соискателем исследований: **установлена** зависимость коэффициента диффузии лития в высоковольтных материалах $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ от содержания лития в материале методами гальваностатического прерывистого титрования и спектроскопии электрохимического импеданса; **обнаружен** перенос марганца из материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ положительного электрода к поверхности отрицательного электрода; **установлена** зависимость величины сопротивления переноса заряда от отношения мольных долей кобальта и лития для слоистых оксидов типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$; **доказана** количественная взаимосвязь структурных характеристик материалов положительного электрода с их поляризационным сопротивлением: чем выше гексагональная упорядоченность и чем ближе степень катионного смешения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление; **обнаружено**, что чем меньше исходное поляризационное сопротивление аккумулятора, тем больше его циклический ресурс.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что: **установлены** изменения фазового состава в тройной системе сложных оксидов $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$, с помощью зависимости сопротивления переноса заряда от количества циклов; **показана** количественная взаимосвязь структурных характеристик материалов положительного электрода с их поляризационным сопротивлением: чем выше гексагональная упорядоченность и чем ближе степень катионного смешения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление; **использование зависимости циклического ресурса** аккумулятора от исходного поляризационного сопротивления позволяет на начальной стадии испытаний выявить аккумуляторы с потенциально низким ресурсом, а поляризационное сопротивление использовать как параметр

диагностики ресурсоспособности аккумулятора.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждаются тем, что: **подтверждена** перспективность применения в качестве материалов положительного электрода $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$, имеющих высокую удельную емкость; **анализ составляющих сопротивления материалов позволяет** оптимизировать требования по структурным параметрам материалов положительного электрода и значительно продвинуться в части создания литий-ионных аккумуляторов с удельной энергией ~ 250 Вт·ч/кг; **разработана** методика неразрушающего контроля составляющих внутреннего сопротивления материалов положительного электрода во время гальваностатического циклирования в течение более чем 1500 циклов и проведена ее апробация на аккумуляторах ПАО «Сатурн»; **результаты исследований рекомендованы к использованию** в процессе выполнения научно-исследовательской работы по синтезу материалов положительного электрода в ИХТТ УрО РАН г. Екатеринбург; **результаты исследований используются** при чтении лекций и выполнении лабораторных работ по дисциплине «Современные методы исследования в электрохимии», направление подготовки 04.04.01 «Электрохимия».

Оценка достоверности результатов исследования выявила следующее:

экспериментальные результаты получены с использованием поверенного научного оборудования, показана воспроизводимость результатов исследования; использовано сравнение авторских и имеющихся литературных данных по рассматриваемой тематике; установлена удовлетворительная корреляция авторских результатов и результатов, представленных в независимых источниках по данной тематике.

Личный вклад соискателя состоит в получении всех электрохимических экспериментов по импульсной хронопотенциометрии, гальваностатическому прерывистому титрованию и спектроскопии электрохимического импеданса, их обработки и анализу результатов, анализу всех результатов

гальваностатического циклирования. Результаты работы могут быть использованы научными организациями и учебными заведениями, работающими в области исследования и применения литий-ионных технологий.

Диссертационная работа Ланиной Елены Владимировны «Электрохимические характеристики материалов LiCoO_2 , $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$, $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ положительного электрода» удовлетворяет критериям, установленным в пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013; она представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены новые научно обоснованные технические решения, имеющие значение для развития электрохимии литиевых систем, используемых в качестве основы литий-ионных аккумуляторов. По актуальности темы, объёму и достоверности экспериментальных результатов, глубине и значимости выводов эта работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

На заседании 27.04.2017 г. диссертационный совет принял решение присудить Ланиной Елене Владимировне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 15, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета
27.04.2017



В.И. Заболоцкий

С.А. Шкирская